


RESIN FOR PLASTIC LENS HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX

Patent Number: JP62267316
Publication date: 1987-11-20
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 04
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP62267316
Application Number: JP19860110838 19860516
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/38
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:The titled lightweight resin, obtained by reacting a specific polythiol with specific polyisocyanate and having a high refractive index as well as improved transparency, impact and weather resistance.

CONSTITUTION:A resin obtained by reacting (A) one or more of polythiols expressed by formula I (R is Cl, Br, methyl or ethyl; X is O or S; m is 0 or 1; n is 0-2; p is 2-4; q is 0-4), e.g. 1,2-dimercaptobenzene, 3-chloro-1,2- dimercaptobenzene, etc., with (B) one or more of polyisocyanates expressed by formula II (R is Cl, Br, methyl, methoxy, ethyl or ethoxy; X is O, S, methyl, methyne or isopropyl; m and n are 1-4; p and q are 0-4; y is 0 or 1; z is 0-2), e.g. 2,4-tolylene diisocyanate, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-267316

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月20日

C 08 G 18/38

NDQ

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂

⑮ 特 願 昭61-110838

⑯ 出 願 昭61(1986)5月16日

⑰ 発 明 者	金 村	芳 信	鎌倉市台4-5-45
⑰ 発 明 者	笹 川	勝 好	横浜市港北区新吉田町1510
⑰ 発 明 者	今 井	雅 夫	横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
⑰ 発 明 者	梶 本	延 之	大牟田市平原町300
⑰ 発 明 者	永 田	輝 幸	大牟田市白金町154
⑰ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		

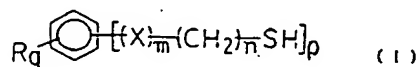
明 細 書

1. 発明の名称

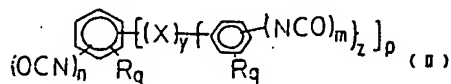
高屈折率プラスチックレンズ用樹脂

2. 特許請求の範囲

(I) 一般式(I)



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を表し、Xは硫素原子もしくは硫黄原子を表す。mは0もしくは1の整数、nは0～2の整数、pは2～4の整数、qは0～4の整数を表す)で表されるポリチオールを少なくとも一種以上と、一般式(II)



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、エチル基またはエトキシ基を表し、Xは硫素原子、硫黄原子、メチル基、メチン基また

はイソプロピル基を表し、mは1～4の整数、nは1～4の整数、pは0～4の整数、qは0～4の整数、rは0もしくは1の整数、zは0～2の整数を表す)で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高屈折率で軽量かつ透明性、耐衝撃性、耐候性にすぐれたプラスチックレンズ用樹脂に関するものである。

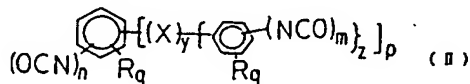
プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズや光学素子に普及しはじめている。

(従来技術)

これらの目的に、現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(以下、CR-39と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れ

ていること、軽量なこと、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等の種々の特徴を有しているが、屈折率が無機レンズ ($n_0 = 1.52$) に比べ $n_0 = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためにはレンズの中心厚、コバ厚および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このためより屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとして、イソシアネート化合物と、ジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601、特開昭57-136602）、テトラブロムビスフエノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）または硫酸を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭60-194401、特開昭60-217229）等により得られるウレタン樹脂や、イソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応（特開昭60-199016）より得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂等が公知である。

(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を表し、Xは硫素原子もしくは硫黄原子を表す。mは0もしくは1の整数、nは0～2の整数、pは2～4の整数、qは0～4の整数を表す)で表されるポリチオールは少なくとも一種以上と、一般式(II)



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、エチル基またはエトキシ基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、メチル基、メチン基またはイソプロピル基を表し、 a は1~4の整数、 n は1~4の整数、 p は0~4の整数、 q は0~4の整数、 y は0もしくは1の整数、 z は0~2の整数を表す)で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂である。

本発明における、一般式(1)で表される化合物のうち、 n が1又は2の化合物は、

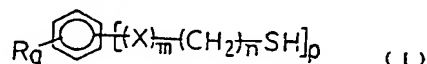
(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらのウレタン系樹脂は、高屈折率を得るには限界があり、例え得られたとしても、屈折率が1.60付近またはそれ以上を有する樹脂を得るためには、分子内にハロゲン原子を多く有する化合物を使用せねばならない。そのため得られる樹脂が着色するという外観上の欠点、またプラスチックレンズの利点である軽量が損なわれる等の欠点がある。

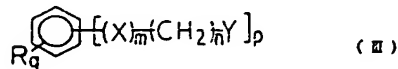
(問題点を解決するための手段)

このような状況に鑑み、本発明者らは後記の一般式（Ⅰ）で表されるポリチオール^{（イ）}の少なくとも一種以上と、一般式（Ⅱ）で表されるポリイソシアネート^{（ロ）}の少なくとも一種以上とを反応させて得られる樹脂が、CR-39を用いた樹脂と同等の軽量性を有し高度の屈折率、すぐれた加工性を有することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は 一般式 (1)



一般式 (Ⅲ)



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を表し、Xは酸素原子もしくは硫黄原子を表し、Yは塩素、臭素またはヨウ素原子を表す。mは0もしくは1の整数、nは1もしくは2の整数、Pは2～4の整数、qは0～4の整数を表す)で表される化合物を、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、又は、N, N'-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒中でチオ尿素と反応させた後、苛性ソーダや苛性カリウム等の無機塩基又はトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基で加水分解して得ることができる。

このようにして得られる一般式(1)で表される化合物は、具体的には1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレン)ベ

ンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレン)ベンゼン

メルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,3,5-

、1,2,4-トリス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレン)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラ

テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン等の化合物およびそれらの核塩素化物、臭素化物、メチル化物またはエチル化物等である。それらは、具体的には、例えば、3-クロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、4-クロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,5-ジクロル-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,4,5-トリブロム-1,2-ジメルカプトベンゼン、5-メチル-1,3-ジメルカプトベンゼン、5-エチル-1,3-ジメルカプトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカプトメチレン)ベンゼン等の化合物が挙げられる。

一般式(Ⅱ)で表される化合物は、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ベンゼンイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルチオエーテルジイソシアネート、4,

4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、

4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)等の化合物やそれらの核塩素化物、臭素化物等が挙げられる。

これら、一般式(I)で表されるポリチオール、の少なくとも一種以上と一般式(II)で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上の使用割合は、 NCO/SH モル比率が0.5~3.0の範囲内、好ましくは、0.5~1.5の範囲内である。

また、本発明において、樹脂の架橋度を上げるために、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトプロピオネート)、ピロガロール等のポリオール、ポリチオールを混合して使用してもよい。その際モノマー全体で、 $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$ モル比率が、0.5~3.0の範囲内、好ましくは、0.5~1.5の範囲内になるよう

に、ポリイソシアネートを増量する。

また、本発明のレンズ用樹脂において、樹脂の耐衝撃性、耐光性等を改良するために、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族タイプのイソシアネートを混合して使用してもよい。その際、モノマー全体で $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$ モル比が0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内になるようにポリチオール、ポリオールを増量する。

また、本発明のレンズ用樹脂においては、耐光性改良のための、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、ケイ光染料などの添加剤を必要に応じて適宜加えてもよい。

本発明のレンズ用樹脂の作製は、一般式(I)で表されるポリチオールの少なくとも一種以上と、一般式(II)で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上、および必要に応じて前述のポリオールやポリチオールの架橋剤を混合注型重合法、例えば、公知の注型重合法、すなわち、融

型処理をしたガラス製または金属製のモールドと、テフロン製、又は塩ビ製のガasketとを組合わせたモールド型の中に注入し、加熱して硬化させる。

反応温度および反応時間は、使用するモノマーの種類によって違うが、一般には-20~150℃、0.5~72時間である。

(作用)

かくして得られる本発明のレンズ用樹脂は無色透明で高屈折率を有し、屈折率の割には低分散、低比重である。さらに、玉摺りなどの加工性および耐衝撃性に優れており、眼鏡レンズ、カメラレンズおよびその他の光学素子に用いるに好適な樹脂である。

(実施例)

以下、本発明を実施例により説明する。
なお、実施例で得られたレンズ用樹脂の屈折率、アッペ数、玉摺り加工性、耐衝撃性等の性能試験法は、下記の試験法によった。

屈折率、アッペ数：ブルリッヒ屈折計を用い、

20℃で測定した。

加工性：眼鏡レンズ加工用の玉摺り機で研削し研削面が良好なものを良(O)、やや良好なものを、やや良(Δ)とした。

耐衝撃性：中心厚が2mmの平板を用いて、FDA規格に従って鋼球落下試験を行い、割れないものを良(O)とした。

実施例1

2,4-トリレンジイソシアネート8.7g(0.05モル)と、 α -キシリレンジチオール8.5g(0.05モル)を室温で混合し、均一とした後、シリコン系焼付タイプの離型剤で処理したガラスモールドとテフロン製ガasketよりなるモールド型中に注入した。次いで60℃で2時間、80℃で2時間、100℃で2時間加熱を行い硬化させた。こうして得られたレンズは、無色透明で、加工性、耐衝撃性共に良好であった。

実施例2~13

実施例1と同様にして表1の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表1に示した。

表1

	イソシアネート	ポリチオール	架橋剤	添加剤 ¹⁾	屈折率 n_D^{20}	アッベ数	比重	加工性	耐酸性	外観
実施例 -1	2,4-トリレンジイソシアネート (0.05モル)	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.05モル)	-	1%	1.63	28	1.34	○	○	無色透明
" -2	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.05モル)	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.03モル)	PEMP ²⁾ (0.01モル)	-	1.65	30	1.32	○	○	"
" -3	4,4'-ジアリレンジイソシアネート (0.05モル)	1,2,3-トリメチルベンゼン (0.033モル)	-	-	1.66	27	1.32	○	○	"
" -4	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアリレンジイソシアネート (0.05モル)	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.05モル)	-	1%	1.63	30	1.31	○	○	"
" -5	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアリレンジイソシアネート (0.05モル)	1,2-ジメチルベンゼン (0.03モル)	PETG ³⁾ (0.01モル)	1%	1.63	30	1.30	○	○	"
" -6	4,4'-ジアリレンジイソシアネート (0.05モル)	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.05モル)	-	-	1.66	29	1.32	○	○	"
" -7	4,4'-ジアリレンジイソシアネート (0.05モル)	1,4-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.04モル)	トリアリルカーボン (0.007モル)	1%	1.68	28	1.35	○	○	"
" -8	4,4'-ジアリレンジイソシアネート (0.05モル)	2,4,5,6-テトラクロ-1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.05モル)	PEMP (0.005モル)	1%	1.65	28	1.38	○	○	"
" -9	4,4',4'-トリアリレンジイソシアネート (0.035モル)	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.05モル)	-	-	1.65	28	1.33	○	○	"
" -10	イソプロパジ(4-アリレンジイソシアネート) (0.05モル)	1,3,5-トリメチルベンゼン (0.033モル)	-	-	1.65	30	1.31	○	○	"
" -11	2,4-トリレンジイソシアネート (0.05モル)	4-メチル-1,2-ジメチルベンゼン (0.04モル)	-	-	1.66	28	1.35	○	○	"

	イソシアネート	ポリチオール	架橋剤	添加剤 ¹⁾	屈折率 n_D^{20}	アッベ数	比重	加工性	耐酸性	外観
実施例 12	2,4-トリレンジイソシアネート (0.04モル) 2,6-トリレンジイソシアネート (0.01モル)	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.03モル)	PEMP (0.01モル)	1%	1.65	30	1.32	○	○	"
" -13	2,4-トリレンジイソシアネート (0.04モル) m-キシレンジイソシアネート (0.01モル)	1,3-ビス(メチルオキシ)ベンゼン (0.03モル)	PEMP (0.01モル)	-	1.64	31	1.32	○	○	"
比較例 -1	m-キシレンジイソシアネート (0.05モル)	ジメチルカーボン (0.05モル)	-	-	1.56	-	1.18	×	-	"
" -2	m-キシレンジイソシアネート (0.05モル)	-	PEMP (0.025モル)	-	1.59	36	1.31	○	○	"
" -3	m-キシレンジイソシアネート (0.05モル)	トリメチルベンゼン A (0.05モル)	-	-	1.61	27	1.52	△	○	微黄色透明

- 1) ベンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート)
 2) ベンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)
 3) UV吸収剤:2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール

比較例 1

α-キシリレンジイソシアネート 9.4g (0.050 モル)
) とジエチレングリコール 5.3g (0.050 モル) を混合し、40～50℃で加熱攪拌して均一とし、水洗して反応液を除去した。次いで実施例 1 と同様のモールド型中に注入し、20～30℃で 48 時間養生して硬化させた。こうして得られたレンズは、屈折率 1.56、比重 1.18 であり、無色透明であったが、加工性が不良であった。

比較例 2～3

比較例 1 と同様にして、表 1 の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表 1 に示した。

特許出願人 三井東圧化学株式会社